

Family list

7 family members for:

JP60140240

Derived from 5 applications.

- 1 **Color photographic recording material containing a thiophene azo dye releaser for cyan dyes**
Publication info: **DE3344295 A1** - 1985-06-20
- 2 **COLOUR-PHOTOGRAPHIC RECORDING MATERIAL WITH A BLUE-GREEN DYE RELEASING COMPOUND, THE COLOUR IMAGE OBTAINED BY MEANS OF THIS DYE AND THE DYE ITSELF**
Publication info: **DE3464524D D1** - 1987-08-06
- 3 **Colour-photographic recording material with a blue-green dye releasing compound, the colour image obtained by means of this dye and the dye itself.**
Publication info: **EP0150319 A2** - 1985-08-07
EP0150319 A3 - 1985-08-28
EP0150319 B1 - 1987-07-01
- 4 **COLOR PHOTOGRAPHIC RECORDING MATERIAL CONTAINING PIGMENT RELEASING AGENT FOR CYANE PIGMENTS AND COLOR IMAGE GENERATED USING THESE PIGMENTS AND PIGMENTS THEMSELVES**
Publication info: **JP60140240 A** - 1985-07-25
- 5 **Color photographic recording material containing a thiophene azo dye releaser for cyan dyes**
Publication info: **US4579805 A** - 1986-04-01

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-140240

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月25日

G 03 C 7/00
C 09 B 29/033

1 0 3

8205-2H
7433-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全32頁)

⑯ 発明の名称 シアン色素のための色素開放剤を含有するカラー写真記録材料、これらの色素を用いて生成されたカラー画像、および色素

⑰ 特 願 昭59-257765

⑱ 出 願 昭59(1984)12月7日

優先権主張 ⑲ 1983年12月7日 ⑳ 西ドイツ(DE) ㉑ P 3344295.5

㉒ 発 明 者 ベクター・ベルクトラ ドイツ連邦共和国デー5060ベルギツシュ・グラートバツハー
2・ロイヒターゲマルク 5・アー

㉓ 発 明 者 ハウケ・フュルステン ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・モルゲングラープン
ベルト 3

㉔ 出 願 人 アグファ・ゲヴェル ドイツ連邦共和国レーフェルクレーゼン(番地なし)
ト・アクチエンゲゼル
シャフト

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

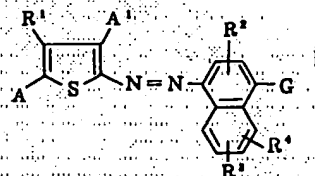
明 細 書

1. 発明の名称

シアン色素のための色素開放剤を含有するカラー写真記録材料、これらの色素を用いて生成されたカラー画像、および色素

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1層の支持された感光性ハロゲン化銀乳剤層と、それに関連する少なくとも1種の非拡散性カラー供給化合物(色素開放剤)とからなり、アルカリ性現像の条件下にハロゲン化銀乳剤層の現像の機能として、拡散性アゾ色素が前記色素開放剤から開放される、色素拡散転写法によりカラー画像を生成するためのカラー写真記録材料において、色素開放剤から開放されるアゾ色素が、次式I:



式中、

Aは $-CO-R^1$ 、 $-CN$ または $-C \begin{matrix} \nearrow N \\ \searrow X \end{matrix} Q$ を表わし、

A'はAについて定義した基を表わすか、あるいは $-CF_3$ 、 $-CO-OR^1$ 、 $-CO-NR^1-R^1$ または $-SO_2-R^1$ を表わし、

Gは $-OH$ または $-NH-SO_2-R^1$ を表わし、

QはN、CおよびXと一緒になつて電子受容特性を有する複素環式環を形成する基を表わし、

Xは $-O-$ 、 $-S-$ または $-NR^{10}-$ を表わし、

R¹はH、ハロゲン、アルキル、アラルキル、アリールまたは $-CO-OR^1$ を表わすか、あるいはAまたはA'およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R²はHを表わすか、あるいは、好ましくは

Gに対してオルト位置に位置する、電子受容特性を有する基を表わし、

R^6 はHまたはアシルアミノを表わすか、あるいはGについて与えた定義に一致するがナフトサルダム構造を形成することができない基 G' を表わし、

R^6 はHまたは $-\text{SO}_2-\text{NR}^8-\text{R}^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環に対してベリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつて、ナフトサルダム構造を形成する結合を表わし、

R^6 はアルキル、アラルキル、アリアルまたはチエニルを表わすか、あるいは R^1 、カルボニル基およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて、5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R^6 はH、アルキルまたはアラルキルを表わ

すか、あるいは R^7 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^7 はH、アルキル、アラルキルまたはアリアルを表わすか、あるいは R^6 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

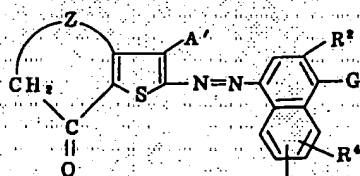
R^8 はH、アルキル、アラルキルまたはアリアルを表わし、

R^8 はアルキル、アラルキル、アリアルまたは $-\text{NR}^8-\text{R}^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環のベリ位置に存在し、スルホンアミド基およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルダム構造を形成する結合を表わし、そして

R^{10} はHまたはアルキルを表わす、相当することを特徴とするカラー写真記録材料。

2. 式Iにおいて、 A' が $-\text{CN}$ を表わす特許請求の範囲第1項記載の記録材料。

3. アゾ色素が、次式：



式中、

A' は $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ または $-\text{C}(\text{N})=\text{Q}^1$ を表わし、

Gは $-\text{OH}$ または $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^9$ を表わし、 Q^1 はNおよびCと一緒になつてベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、オキサジアゾールまたはチアジアゾール基の複素環式環を形成する基を表わし、

Zは置換されていてもよいメチレンまたはエチレン基を表わし、

R^1 はH、Cl、 $-\text{CN}$ または $-\text{SO}_2-\text{NR}^8-\text{R}^7$ 基を表わし、

R^2 はH、アシルアミノ、 $-\text{OH}$ または $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^9$ を表わし、

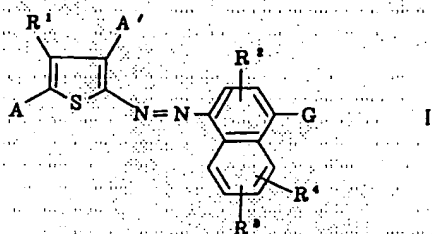
R^4 はHまたは $-\text{SO}_2-\text{NR}^8-\text{R}^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環に対してベリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつて、ナフトサルダム構造を形成する結合を表わし、

R^5 はH、アルキルまたはアラルキルを表わすか、あるいは R^7 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^7 はH、アルキル、アラルキルまたはアリアルを表わすか、あるいは R^6 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^0 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-NR^0-R^1$ を表わすか、あるいはナフタレン環のベリ位置に存在し、スルホンアミド基およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルダム構造を形成する結合を表わし、そして R^0 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-NR^0-R^1$ を表わす、に相当する特許請求の範囲第1項記載の記録材料。

4. 次式：



Gに対してオルト位置に位置する、電子受容特性を有する基を表わし、

R^2 はHまたはアシルアミノを表わすか、あるいはGについて与えた定義に一致するがナフトサルダム構造を形成することができない基 G' を表わし、

R^4 はHまたは $-SO_2-NR^0-R^1$ を表わすか、あるいはナフタレン環に対してベリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつて、ナフトサルダム構造を形成する結合を表わし、

R^5 はアルキル、アラルキル、アリールまたはチエニルを表わすか、あるいは R^1 、カルボニル基およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて、5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

式中、

Aは $-CO-R^0$ 、 $-CN$ または $-C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow X \end{smallmatrix} Q$ を表わし、

A' はAについて定義した基を表わすか、あるいは $-CF_3$ 、 $-CO-OR^0$ 、 $-CO-NR^0-R^1$ または $-SO_2-R^0$ を表わし、

Gは $-OH$ または $-NH-SO_2-R^0$ を表わし、QはN、CおよびXと一緒になつて電子受容特性を有する複素環式環を形成する基を表わし、

Xは $-O-$ 、 $-S$ または $-NR^{10}-$ を表わし、

R^1 はH、ハロゲン、アルキル、アラルキル、アリールまたは $-CO-OR^0$ を表わすか、あるいはAまたはA' およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R^3 はHを表わすか、あるいは、好ましくは

R^0 はH、アルキルまたはアラルキルを表わすか、あるいは R^1 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^1 はH、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わすか、あるいは R^0 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^6 はH、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わし、

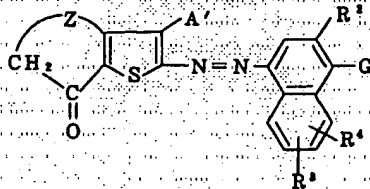
R^0 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-NR^0-R^1$ を表わすか、あるいはナフタレン環のベリ位置に存在し、スルホンアミド基およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルダム構造を形成する結合を表わし、そして

R^{10} はHまたはアルキルを表わす、

に相当するシアノモノアゾ色素のアニオンの、層状支持体上に配位された、形像の分布から成るカラー画像。

5. 式Iにおいて、A' が-CNを表わす特許請求の範囲第4項記載のカラー画像。

6. モノアゾ色素が、次式：



式中、

A' は-CN、-CF₃または-C $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{Q}^1 \end{smallmatrix}$ を表わし、

Gは-OHまたは-NH-SO₂-R⁶を表わし、

Q¹はNおよびCと一緒になつてベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾ

R¹はH、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わすか、あるいはR⁶および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R⁶はアルキル、アラルキル、アリールまたは-NR⁷-R⁷を表わすか、あるいはナフタレン環のペリ位置に存在し、スルホンアミド基およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、そして

R⁷はアルキル、アラルキル、アリールまたは-NR⁸-R⁸を表わす、

に相当する特許請求の範囲第4項記載のカラー画像。

7. 式：

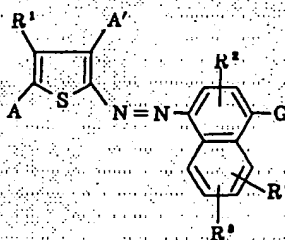
ール、オキサジアゾールまたはチアジアゾール基の複素環式環を形成する基を表わし、Zは置換されていてもよいメチレンまたはエチレン基を表わし、

R²はH、Cl、-CNまたは-SO₂-NR⁹-R⁷基を表わし、

R³はH、アシルアミノ、-OHまたは-NH-SO₂-R⁹を表わし、

R⁴はHまたは-SO₂-NR⁹-R⁷を表わすか、あるいはナフタレン環に対してペリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつて、ナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、

R⁹はH、アルキルまたはアラルキルを表わすか、あるいはR⁷および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、



式中、

Aは-CO-R¹⁰、-CNまたは-C $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{Q} \end{smallmatrix}$ を表わし、

A'はAについて定義した基を表わすか、あるいは-CF₃、-CO-OR¹⁰、-CO-NR¹⁰-R⁷または-SO₂-R¹⁰を表わし、

Gは-OHまたは-NH-SO₂-R¹⁰を表わし、

QはN、CおよびXと一緒になつて電子受容特性を有する複素環式環を形成する基を表わし、

Xは-O-、-S-または-NR¹⁰-を表わし、

R¹⁰はH、ハロゲン、アルキル、アラルキル、

アリールまたは $-CO-OR^6$ を表わすか、あるいはAまたはA'およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R^6 はHを表わすか、あるいは、好ましくはGに対してオルト位置に位置する、電子受容特性を有する基を表わし、

R^6 はHまたはアシルアミノを表わすか、あるいはGについて与えた定義に一致するがナフトサルタム構造を形成することができない基G'を表わし、

R^6 はHまたは $-SO_2-NR^8-R^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環に対してベリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつて、ナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、

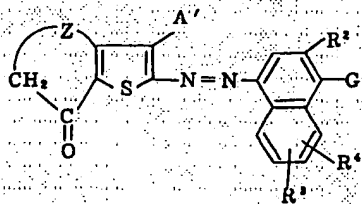
R^6 はアルキル、アラルキル、アリールまた

およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、そして

R^{10} はHまたはアルキルを表わす、

に相当するモノアゾ色素。

8. アゾ色素が、式：



式中、

A' は $-CN$ 、 $-CF_3$ または $-C \equiv N$ を表わし、

G は $-OH$ または $-NH-SO_2-R^9$ を表わし、

Q^1 はNおよびCと一緒になつてベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾ

ルまたはチエニルを表わすか、あるいは R^1 、カルボニル基およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて、5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R^8 はH、アルキルまたはアラルキルを表わすか、あるいは R^1 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^7 はH、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わすか、あるいは R^6 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^8 はH、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わし、

R^9 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-NR^8-R^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環のベリ位置に存在し、スルホンアミド基

ール、オキサジアゾールまたはチアジアゾール基の複素環式環を形成する基を表わし、

Zは置換されていてもよいメチレンまたはエチレン基を表わし、

R^3 はH、Cl、 $-CN$ または $-SO_2-NR^8-R^7$ 基を表わし、

R^9 はH、アシルアミノ、 $-OH$ または $-NH-SO_2-R^8-R^7$ を表わし、

R^4 はHまたは $-SO_2-NR^8-R^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環に対してベリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつて、ナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、

R^6 はH、アルキルまたはアラルキルを表わすか、あるいは R^1 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^1 は H、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わすか、あるいは R^2 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^2 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-NR^3-R^4$ を表わすか、あるいはナフタレン環のベリ位置に存在し、スルホンアミド基およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、そして

R^3 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-NR^5-R^6$ を表わす、

に相当するモノゾ色素である特許請求の範囲第7項記載のモノゾ染料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層が、現像中拡散性シアン色素(dye)を

普通に使用されるイエロー色素およびマゼンタ色素と比較して拡散性に劣るということである。このことが意味するように、カラー転写のビルドアップ(build-up)は転写時間中の赤からニュートラル(neutral)への色の転移と関連するもので、最適な転写時間を精確に視測しなくてはならない。

4-(4-ニトロフェニルアゾ)-1-ナフトール類の系列に属する急速に拡散性のシアン色素は、色素拡散について、たとえば、ドイツ国公告第2406653号およびドイツ国公告第2853584号に記載された。

ドイツ国公告第2406653号中に述べられている色素類は、それらを拡散抵抗性とする担体から解放された後、アニオン性発色団の形で生成し、そしてこの発色団の形で画像受容層中に拡散し、また色素のアニオンの形の媒染剤上に定着さ

解放する非拡散性カラー供給化合物と関連する、色素拡散転写法によりカラー画像を生成するカラー写真記録材料に関する。

色素拡散転写法は、現像の間、拡散性色素の形態的分布(imagewise distribution)が前の露光に従い感光性要素中に生成され、そして画像受容要素に転写されるという事実に基づく。

この方法において、色素は画像実容層中に十分に定着されうることおよび色素はきわめてすぐれた分光性質と光および熱に対して非常に高い安定性をもつこと、が非常に重要である。

発色団の基としてフタロシアニン基を含有する色素転写法のためのシアン色素は、好ましくはその銅錯塩の形において、たとえば、ドイツ国公告(DE-A)第3101036号に、開示されている。

これらの例外的に安定な色素の1つの欠点は、

れる。アニオン性色素は一般に光堅牢性をほとんどたない。したがって、4-(4-ニトロフェニルアゾ)-ナフトール類の系列からのシアニオン性色素も不十分な光堅牢性をもつことは驚くべきことではない。この欠点を克服するために、同一系列からであるが、OH基に対してオルト位置の追加のカルボニル置換のおかげで改良された光堅牢性をもつ色素がドイツ国公告第2853584号に記載された。

光堅牢性の改良および熱および湿気に対する抵抗性の改良は、ことに密封パック、いわゆるモノパックの形であるとき、ドイツ国公告第2806196号に記載されているニトロフェニルアゾナフトサルタム類の系列からのモノゾ色素を色素拡散法のシアン色素として使用することにより得られる。

これらの色素のすべてについて共通する点は、

アゾ基に対してパラ位置のニト基の存在であり、この基のために発色団は還元剤の攻撃を受けやすい。

しかしながら、現像物質を別として、還元剤は色染転写法の事実上すべての記録材料中に存在している種の機能をはたす。還元剤は通常、たとえば、異なる部分的カラーと関連する個々の層のパケット(packet)間の中間層中に存在する。これらの還元剤は、とくに、モノアルキル化またはジアルキル化ハイドロキノン類の系列を包含し、これらは現像剤の酸化生成物を吸収することができ、したがってきわめて反応性である。

還元性色素解放化合物(色素解放剤)を含有する記録材料は、色素解放剤と関連して、いわゆる電子供与化合物(ED化合物)およびそれらの前駆物質をまた含有する。この主題についての情報は、次の出願に記載されている：欧州特許出願

(EP-A)第0,004,399号、米国特許(US-A)第4,139,379号、米国特許第4,278,750号、ドイツ国公告第3,014,669号、欧州特許第0,038,092号、ドイツ国公告第3,008,588号およびドイツ国公告第3,006,268号。

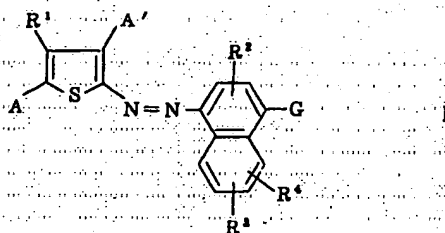
4-ニトロフェニルアゾ色素類は他のモノアゾ色素よりも還元剤により攻撃を受けやすいことが知られている。画像形成時間の間の還元剤と発色団との間の短時間の接触は、強アルカリ性処理媒質の存在下に、シアン色素をより短い波長を吸収できる未知の構造の化合物に変化させるために十分であり、それゆえシェイド(shade)はシアンから青あるいは紫まで変化することがある。

したがって、色素拡散法のためには、4-ニトロフェニルアゾ基を含有せず、それゆえ還元に対して感受性が低い、拡散容易なシアンモノアゾ色

素を提供することが望まれるであろう。

本発明の目的は、改良された光堅牢性、改良されたスペクトル性および改良された還元剤に対する抵抗性をもつ拡散性シアン色素が写真現像の間に解放される、色素拡散転写法のための新規なカラー提供化合物を提供することである。

本発明によれば、少なくとも1層の支持された感光性ハロゲン化銀乳剤層と関連して、少なくとも1種の非拡散性カラー供給化合物(色素開放剤)を含有し、アルカリ性現像の条件下にハロゲン化銀乳剤層の現像の機能として、拡散性アゾ色素が前記色素開放剤から開放される、色素拡散転写法によりカラー画像を生成するためのカラー写真記録材料において、アゾ色素が、次式1：



式中、

Aは $-\text{CO}-\text{R}^1$ 、 $-\text{CN}$ または $-\text{C}(\text{N})=\text{N}-\text{Q}$ を表わし、

A'はAについて定義した基を表わすか、あるいは $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CO}-\text{OR}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{R}^3$

または $-\text{SO}_2-\text{R}^4$ を表わし、

Gは $-\text{OH}$ または $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^5$ を表わし、

QはN、CおよびXと一緒になつて電子受容特性を有する複素環式環を形成する基を表わし、

Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{NR}^{10}-$ を表わし、

R¹はH、ハロゲン、アルキル、アラキル、



アリールまたは $-\text{CO}-\text{OR}^6$ を表わすか、あるいはAまたはA' およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R^6 はHを表わすか、あるいは、好ましくはGに対してオルト位置に位置する、電子受容特性を有する基、例えばA' について定義した基または $-\text{SO}_2-\text{NR}^6-\text{R}^7$ もしくはClを表わし、

R^6 はHまたはアシルアミノを表わすか、あるいはGについて与えた定義に一致するがナフトサルタム構造(naphthosultam structure)を形成することができない基G'を表わし、

R^6 はHまたは $-\text{SO}_2-\text{NR}^6-\text{R}^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環に対してペリ位置に存在し、Gおよびナフタレン環の3つの関係す

R^6 はアルキル、アラルキル、アリールまたは $-\text{NR}^6-\text{R}^7$ を表わすか、あるいはナフタレン環のペリ位置に存在し、スルホンアミド基およびナフタレン環の3つの関係する炭素原子と一緒になつてナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、そして

R^{10} はHまたはアルキルを表わす、に相当することを特徴とするカラー写真記録材料が提供される。

2つの記号AおよびA' はこうして電子受容特性を有する基を主として表わすが、ニトロ基を表わしてはならない。また、 R^3 が電子受容特性を有する基であるとき有利である。

基Gおよび R^3 が表わす基G' の両者は、アルカリ性現像条件下でアニオンの形で存在することができる。さらに、基Gは初め、アシル化された形、たとえば、 $-\text{O}-\text{アシル}$ 基として存在するこ

る炭素原子と一緒になつて、ナフトサルタム構造を形成する結合を表わし、

R^5 はアルキル、アラルキル、アリールまたはチエニルを表わすか、あるいは R^1 、カルボニル基およびチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて、5員ないし7員の環を形成する基を表わし、

R^6 はH、アルキルまたはアラルキルを表わすか、あるいは R^7 および窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^7 はH、アルキル、アラルキルまたはアリールを表わすか、あるいは R^8 および該基の窒素原子と一緒になつて、環式アミノ基の残基を形成する基を表わし、

R^8 はH、アルキル、アラルキル、アリールまたは $-\text{NR}^8-\text{R}^9$ を表わし、

とができ、次いでアルカリ性現像条件下で加水分解される。

AまたはA' で表わされかつX、Q、窒素原子および炭素原子により形成される複素環式環は、たとえば、ベンゾキサゾール、ベンジチアゾール、ベンズイミダゾール、オキサジアゾールまたはチアジアゾール基の複素環式環であることができる。

R^1 および $\text{R}^5 \sim \text{R}^{10}$ の定義中で述べるアルキル基は好ましくは4個以下の炭素原子を含有する。

好ましい例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチルおよびi-ブチルである。

アラルキル基は、たとえば、ベンジルまたはフェニルエチルであることができる。

前述のアリール基は、好ましくは、フェニル基またはナフチル基であり、そしてさらに、たとえば、アルキル、アルコキシ、アシルアミノ、スル

アモイルまたはスルフィネートで置換されることができ、好ましくは17個以下の炭素原子(これらの置換基中に存在する炭素原子を含む)を含有する。

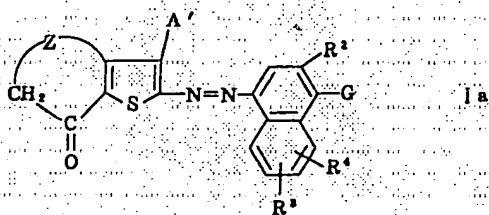
R^6 および R^7 の定義中に述べる環式アミノ基は5員ないし7員の環式アミノ基、たとえば、ピロリジン、ピペリジンまたはモルホリン基である。

アシル基(アシルアミノ)は現在の場合脂脂肪族または芳香族のカルボン酸、カルバミン酸または炭酸半エステルから誘導される。

式Iに相当する色素は、拡散性および媒染特性を調節するために適当な官能基をまた有する。これらの官能基は、たとえば、Gの形あるいは $R^1 \sim R^{10}$ についてすでに述べた基の1または2以上の形あるいは適当な結合員、たとえば、アニオン性またはアニオン化可能な基、たとえば、スルホネート、スルフィネート、フェノレート、ナフト

レート、カルボキシレート、ジスルフィミドまたはスルファモイル基を介してこれらの基の1つへ結合していてもよい置換基の形であるか、あるいはバラスト基(ballast)基を有するキャリアー(carrier)基上の結合の切り離しから生じかつキャリアー基およびそれが結合する結合(link)の性質について特徴的な官能基である。最後に述べた官能基は、拡散および媒染特性を変更する前述べた基の1つと同一であることができる。前記官能基は、たとえば、 $R^1 \sim R^{10}$ について述べた基の一部を形成することができるアルキルまたはアリール基へ結合することができる。

とくにアゾ色素が次の式Iaに相当するとき、有利な結果が得られる：



式中、

A' は $-CN$ 、 $-CF_3$ または $-C \equiv N$ であり、

Q^1 はNおよびCと一緒になつてベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、オキサジアゾールまたはチアジアゾール基の複素環を形成する基を表わし、

Zは置換もしくは非置換のメチレンまたはエチレン基を表わし、

R^1 はH、Cl、 $-CN$ または $-SO_2-NR^6-$ R^7 を表わし、

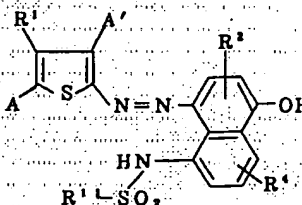
R^2 はH、アシルアミノ、 $-OH$ または

$-NH-SO_2-R^6-R^7$ を表わし、そして

R^6, R^7 はアルキル、アラキル、アリールまたは $-NR^6-R^7$ を表わし、そして

G、 R^4 、 R^5 および R^7 はすでに示した意味を有する。

また、本発明は、式Iに相当するモノアゾ色素、なかでも下の式IIに相当するモノアゾ色素はとくに好ましい：



式中、

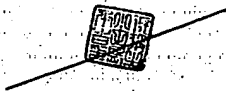
R^{11} はアルキル、アリールまたは $-NR^6-R^7$ であり、

そしてA、 A' 、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 および R^7

はずで示した意味を有する。

式ⅠおよびⅡは、現像の間に解放される本発明による拡散性色素を表わす。これらの色素は、写真材料中に混入された非拡散性カラー供給化合物（色素解放剤）から解放される。これらの染料は、式Ⅰの色素残基が、たとえば、適当な結合員が介在してもよい、少なくとも1つのバラスト基を含有するキャリアー基CARへ結合している化合物である。

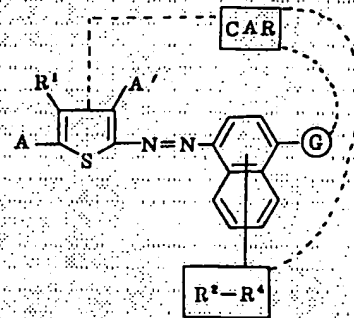
式Ⅰの色素は、キャリアー基へ、たとえば、置換基A、A'、R¹、R²、R³、R⁴またはGの1つにより結合されることができる。したがって、本発明による色素解放剤は、次式Ⅱで表わすことができる：



バラスト基を含有することに加えて、CARで表わされるキャリアー基はハロゲン化銀乳剤層の現像の機能として切り離されうる基を少なくとも1つ有する。これによりキャリアー基へ結合する色素は、多分もとのキャリアー基の小さい断片と一緒に、バラスト基から分離されているので、それは層へのその結合から解放されうる。キャリアー基は、切り離しされうる基の機能の方法に依存して種々の構造を有することができる。

本発明による色素解放剤は、その結合の強さにおいてレドックス依存性である結合員によりすべて区別されかつ発色団を拡散抵抗性キャリアー基へ結合する、多数の型の化合物のいずれであることもできる。

これに関して、この主題の包括的な概観は、次の文献に述べられている：Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983)、p.p. 191-209。



式中、

A、A'、R¹~R⁴およびGは上に示した意味を有し、そして

CARは拡散抵抗性を与える少なくとも1つの基を含有するキャリアー基であり、そして破線は可能な結合位置を示す。

したがって、式Ⅱにより表わされる本発明による色素解放剤において、キャリアー基はA、A'、R¹~R⁴またはGにより表わされる基の1つ中に置換基として含有される。

この文献において、最も重要な既知の系が記載されている。

次式で表わされるレドックス活性色素解放剤は、とくに有利であることがわかった：

BALLAST-REDOX-DYE

式中、

BALLAST はバラスト基であり、

REDOX はレドックス活性基、すなわち、アルカリ性現像条件下に酸化または還元されることができ、そして酸化された状態または還元された状態であるかに依存して、排除反応、親核置換反応、加水分解または他の切り離し反応を変化する程度に行うことができ、その結果DYE残基が切り離される基であり、そして

DYE は拡散性色素、本発明の場合におい

て式1に相当する色素、の基である。

バラスト基は、写真材料中に普通に使用される

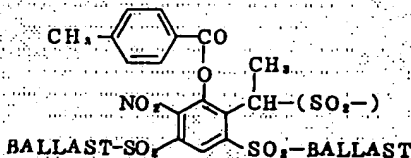
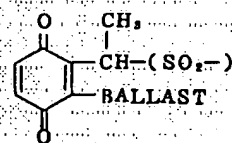
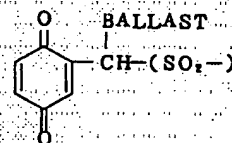
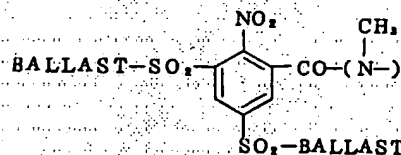
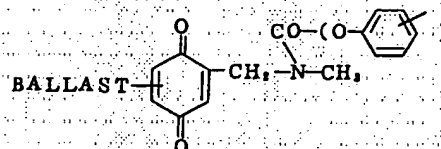
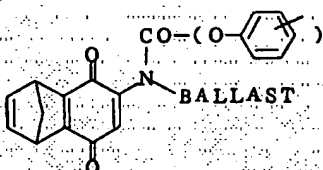
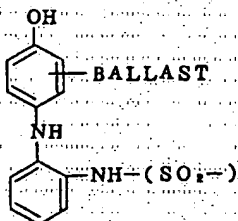
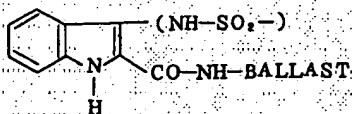
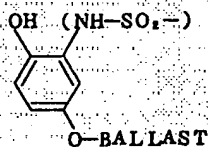
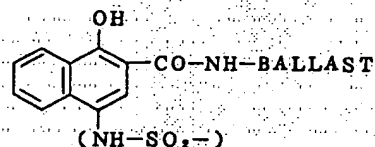
親水性コロイド中に、拡散抵抗性(diffusion-resistant)の形で、本発明による色素解放剤を混入できるようにする基である。一般に8~20個の炭素原子をもつ、一般に直鎖状もしくは分枝鎖状の脂肪族基を含有し、かつ炭素環式または複素環式であつてもよく、また芳香族基であつてもよい有機基は、この目的にとくに適する。これらの基は分子の残部へ、直接にあるいは間接的に、たとえば、次の基の1つを介して結合されている：

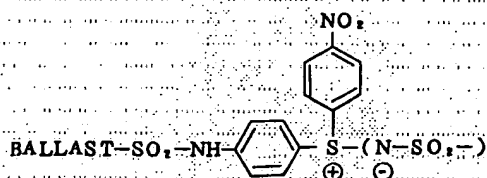
-NHCO-、-NH₂SO₂-、-NR- (Rは水素またはアルキルである)、-O-または-S-。バラスト基は、さらに、水可溶性基、たとえば、スルホ基またはカルボキシル基を含有することができ、これらはアニオンの形で存在することができる。拡散性は使用する化合物全体の分子の大きさ

に依存するので、ある場合に、たとえば、分子が全体として十分に大きい場合にバラスト基として短鎖の基を使用することによって十分である。

構造 BALLAST-REDOX- を有するレドックス活性キャリアー基およびそれに応じた色素解放剤は、広い範囲の種々の形のもの知られている。前述の包括的な文献、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22, p.p. 191-209 (1983)を見ると、詳細な説明はここで不必要である。

画像方法の酸化または還元が起こつた程度に色素残基が切り離されるレドックス活性キャリアー基のいくつかの例を、単に例示の目的で次に記載する。



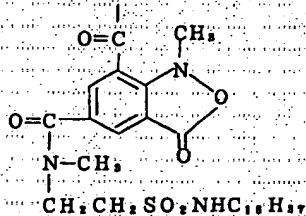


カッコ内の基は、色素残基の官能基であり、そしてこの残基と一緒にキャリアー基の残部から分離される。官能基は式Ⅰ、ⅡおよびⅢにおいて基 $R^1 \sim R^{10}$ の定義中に述べた置換基の1つであることができ、そして本発明による色素の吸収性質に直接の影響を及ぼすことができる。他方において、官能基は本発明による色素の発色団から中間員により分離されることができる。すなわち、官能基は吸収特性に必然的に影響を及ぼさないで $R^1 \sim R^{10}$ の定義中に述べた基の1つ中に置換基として存在することができる。ある場合において、官能基は中間員と一緒に作用して本発明による色素

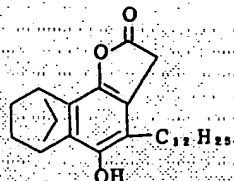
の拡散および媒染特性に影響を及ぼすことができる。適当な中間員は、たとえば、アルキレン基およびアリーレン基である。

還元により切り離されうる還元性色素解放剤は、いわゆる電子供与化合物(ED化合物)と組み合わせて有利に使用される。後者はハロゲン化銀の現像が行われるとき画像方法で使用される還元剤として機能し、そしてその時使用されない部分は関連する色素解放剤を還元し、これにより色素を解放する。適当なED化合物の例は、ヒドロキノン、ベンズイソキサゾロン、p-アミノフェノールおよびアズコルビン酸の非拡散性または限んのわずかに拡散性の誘導体(たとえば、パルミチン酸アルコルビル)を包含し、それらはドイツ国公告2809716号に記載されている。特に適当なED化合物は、ドイツ国公告3006268号の主題を形成する。

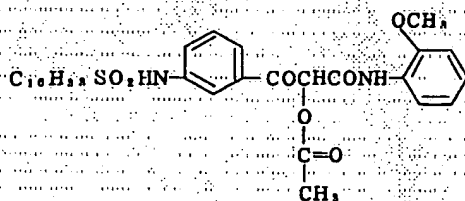
適当なED化合物の例を下に記載する。

ED 1 $H_2C=N-CH_2CH_2SO_2NHC_{12}H_{25}$ 

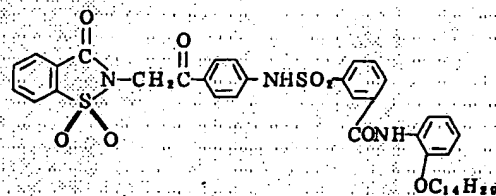
ED 2



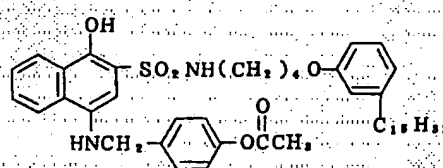
ED 3



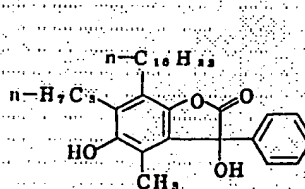
ED 4



ED 5

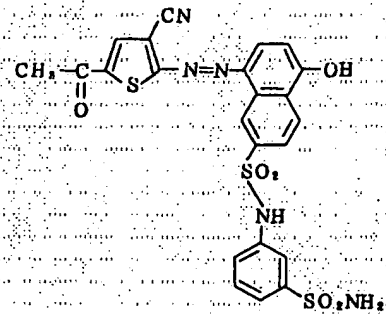
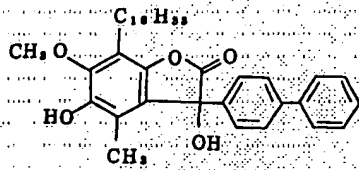


ED 6



ED-7

色素 2



例外的に有利な吸収特性を有する本発明による

式 I のジアンモノアゾ色素の例を、下に示す。

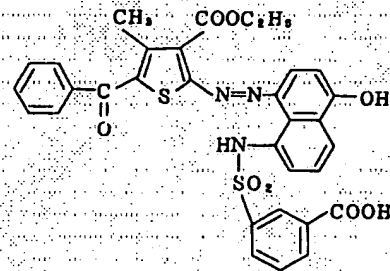
星印(*)を付した色素は、簡単な製造法により、

式 II の本発明による色素に、あるいはそれらから

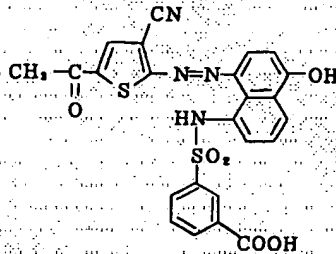
解放された式 I の色素に、容易に転化することが

できる。

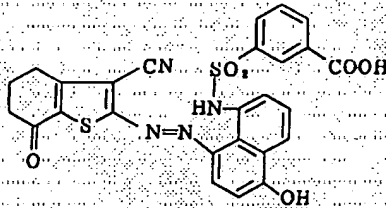
色素 3 *



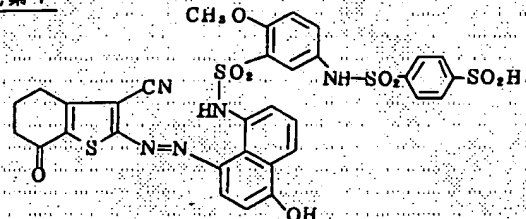
色素 1 *



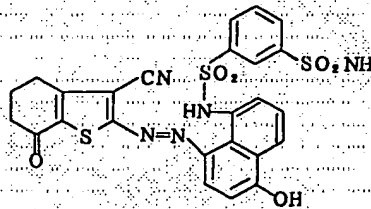
色素 4 *



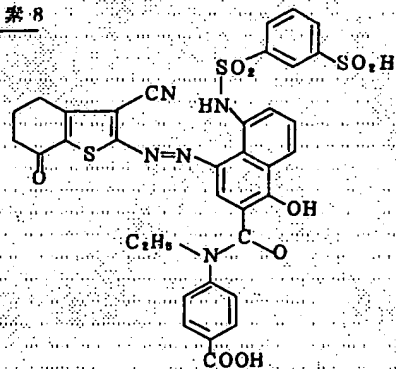
色素 7



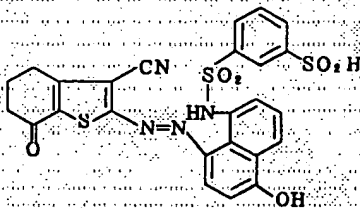
色素 5



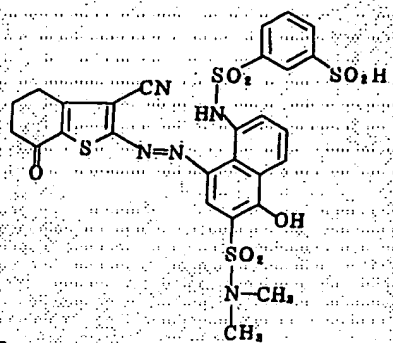
色素 8



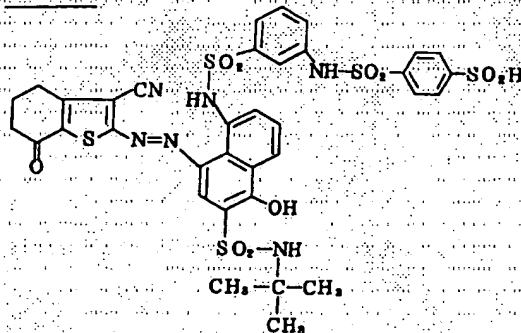
色素 6



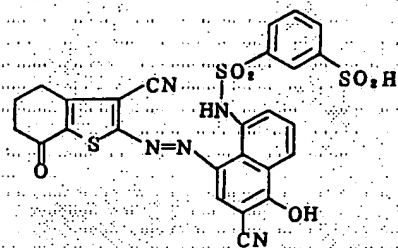
色素 9



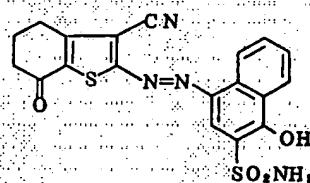
色素 10



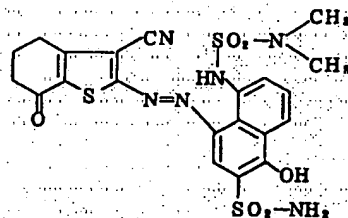
色素 11



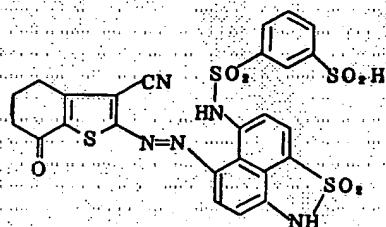
色素 12



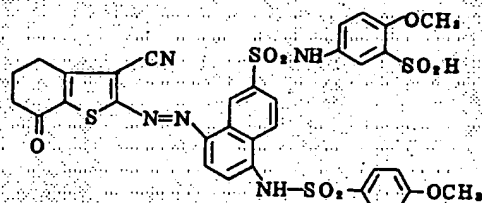
色素 13



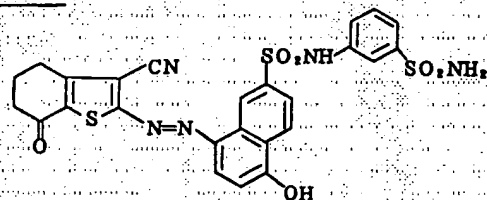
色素 14



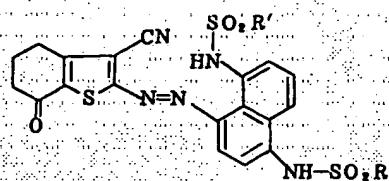
色素 16



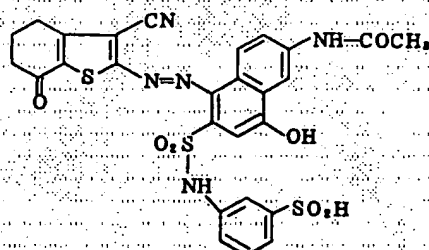
色素 17



色素 15



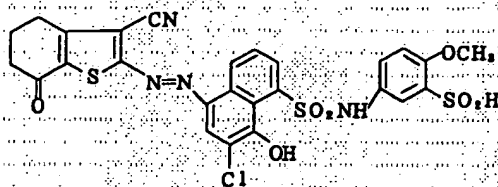
色素 18



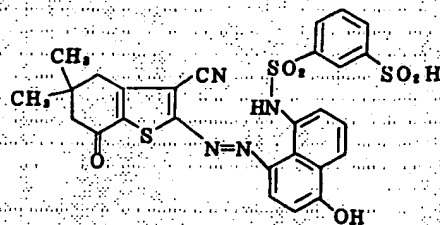
$R, R' = \text{CH}_3$ として

未知の方法で関連する

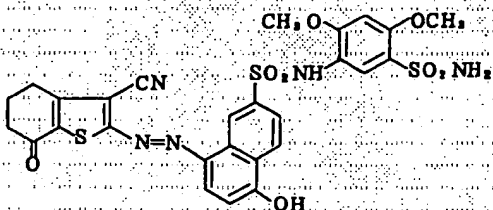
色素 1 9



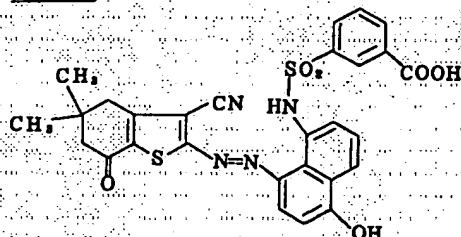
色素 2 2



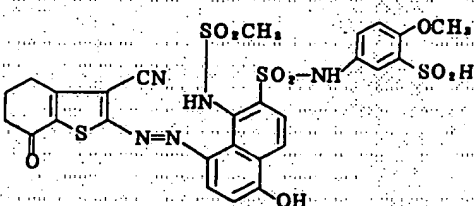
色素 2 0



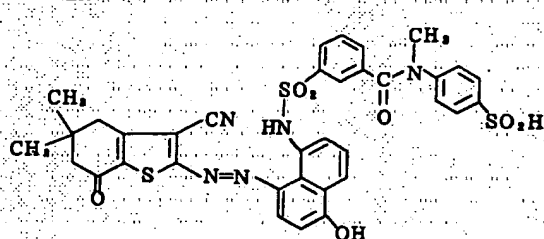
色素 2 3



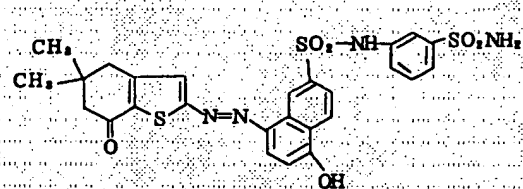
色素 2 1



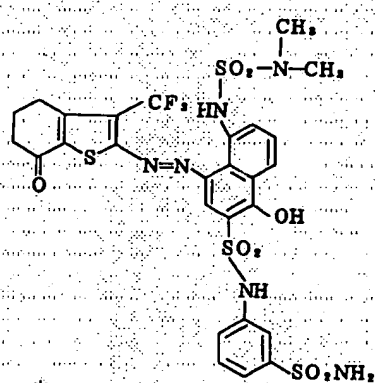
色素 2 4



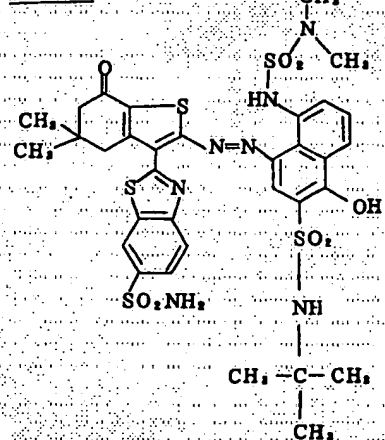
色素 2 5



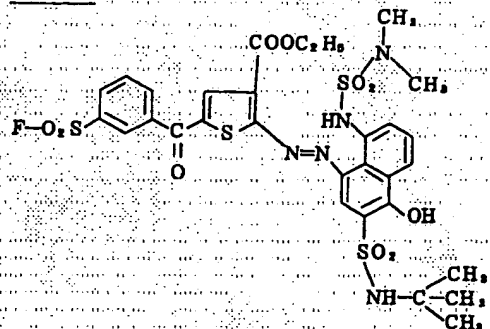
色素 2 7



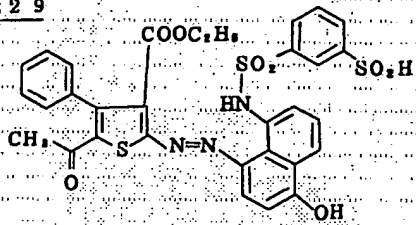
色素 2 6



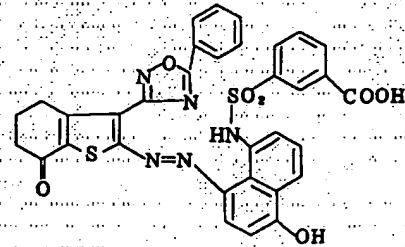
色素 2 8*



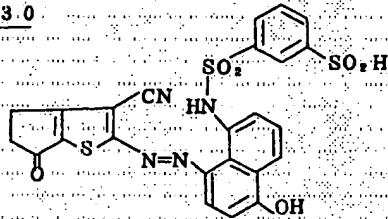
色素 2.9



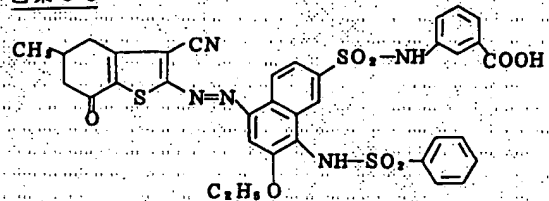
色素 3.2



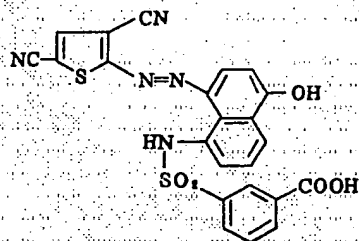
色素 3.0



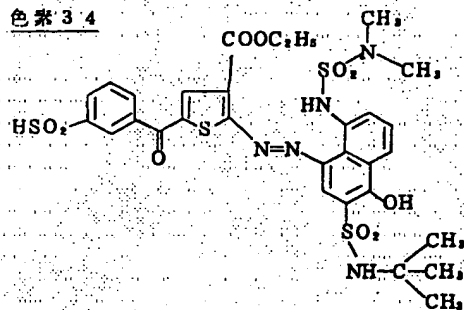
色素 3.3



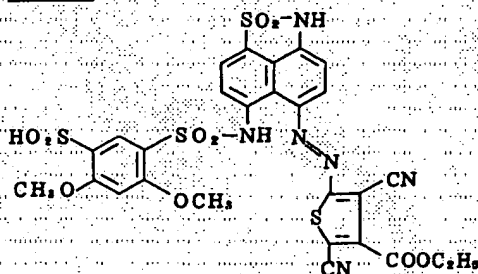
色素 3.1



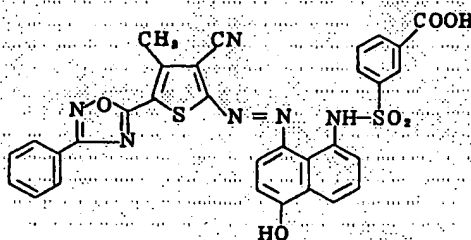
色素 3.4



色素 3.5



色素 3.6*

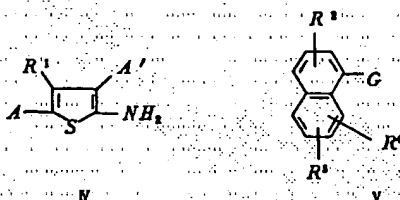


本発明に従つて使用する式1のモノアゾ色素は新規である。それらのあるものは、5～6以下のpH値において、あるいは赤ないし紫のニュートラル(neutral)の形を除いて媒染されないとき、アニオンのシアン形で生成しない。

色素拡散法に基づく写真記録材料中に正確に使用するためには、この挙動は望ましい。なぜなら、それは色素を層中に混入するとき、関連する乳剤層が増感された領域において強い吸収をもたず、それゆえ望ましくないフィルター作用をもたないという効果を有する。

混入された色素のフィルター効果の追加の減少は、助色団の基Gを切り離し容易なアシル官能で、とくに閉環機構により切り離される、欧州特許出願0.009.989号に記載されている、保護基によりブロッキング(blocking)することによりとくに達成することができる。

式Ⅰに相当する本発明によるモノアゾ色素および式Ⅱの色素解放剤は、通常いくつかの段階で製造され、それらの段階の1つは拡散抵抗性を与えるキャリアー基への結合の形成を取り扱い、一方他の段階は発色団の合成を取り扱う。後者は通常式Ⅳの対応する二受容体置換2-アミノチオフェンのジアゾニウム塩を、式Ⅴに相当するナフトール、ナフトサルタム (naphtosultam) またはスルホンアミドナフタレンとアゾカップリングすることにより実施される。



式ⅣおよびⅤにおいて、A、A'、R¹、R² およびGはすでに示した意味を有する。置換基のある

ものは、官能的に変性された形で、すなわち、既知の製造法により究極の形に転化せらるる形で存在することができる。こうして、たとえば、引き続いてスルホンアミドまたはスルフィン酸官能の形を取る基は、この方法に対応するスルホクロライドまたはスルホフルオリドの形で加えることができる。

この方法はよく知られかつ広く記載されており、当業者にとってそれ以上の説明は不必要であろう。ジアゾ化およびアゾカップリングの適当な教示は、たとえば、ドイツ国公告2716033号に記載されている。

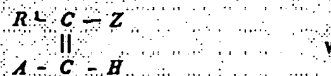
概説は次の文献に記載されている：WeaverおよびShuttleworth, "Heterocyclic Diazo Components", *Dyes and Pigments* 3 [1982], 98~102ページ。

特別の受容体置換2-アミノチオエン類の合成

法は、次の文献に記載されている：K. Gewald およびS. Rajappa, *Chimia* 34, 101-110 (1980) and *Heterocycles* 7, 507-527 (1977)。製造法により式Ⅳの化合物の入手可能性についての有用情報は、米国特許4,346,161号に記載されている。

しかしながら、色素の製造、たとえば、置換1,4-ナフトキノンと色素受容体置換チエニルヒドラジンとの反応、またはヒドラジンとナフトールとの酸化的カップリングに他の方法を使用することができる。これらの手順において、ヒドラジンはN-チエニル-N'-スルホニルヒドラジンの形で存在することができる。

式Ⅳに相当する化合物を製造する一般に受け入れられている1つの方法に従い、互変異性の1つの型において式Ⅳ

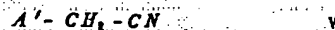


式中、

R¹ およびAはすでに示した意味を有し、そして

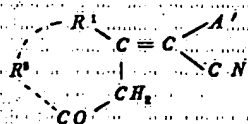
Zはヒドロキシル、エーテルまたはアミノ基を表わす、

の化合物を、式Ⅳ



に相当する化合物と、元素状イオウの存在下にクノーベンナーゲル縮合 (Knöevenagel condensation) の条件下に反応させる。

R¹ およびAがチオフェン環の2つの関係する炭素原子と一緒になつて環を形成する式Ⅳに相当する化合物は、互変性の1つの型において式Ⅳ



に相当する化合物を、元素状イオウと反応させて、

反応条件下で不活性である媒質中で閉環させるこ

とにより、有利に得ることができる。

式Ⅷ～Ⅹの化合物は、既知であるか、あるいは

既知の方法により容易に製造される。

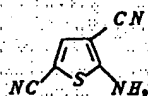
適当な2-アミノチオフェン類(「アミン」)

の例を、下に概括的に記載する。

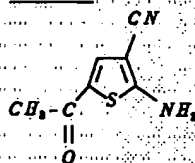
製造法は、ドイツ国出願P 3 3 4 4 2940

中に詳述されている。

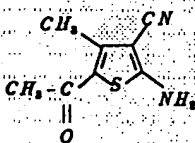
アミン 1



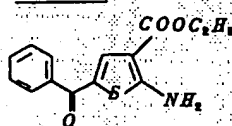
アミン 2



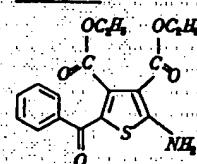
アミン 3



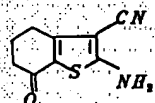
アミン 4



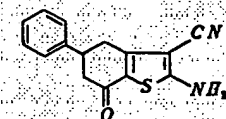
アミン 5



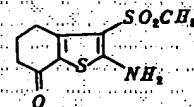
アミン 6



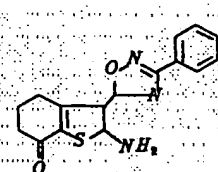
アミン 7



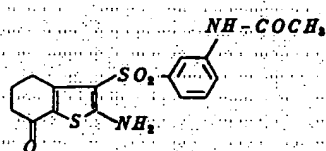
アミン 8



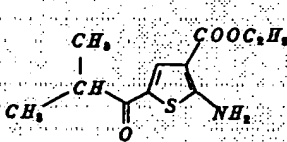
アミン 9



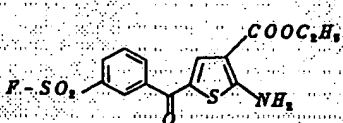
アミン 10



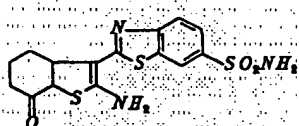
アミン 11



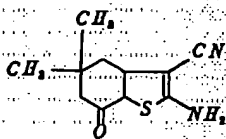
アミン 12



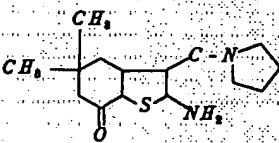
アミン 13



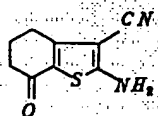
アミン1.4



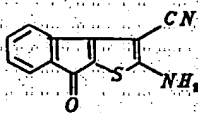
アミン1.5



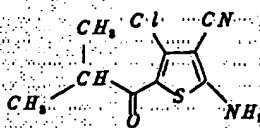
アミン1.6



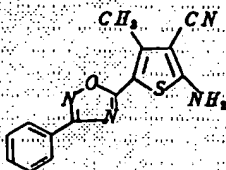
アミン1.7



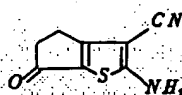
アミン1.8



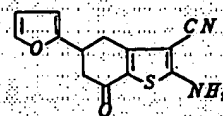
アミン1.9



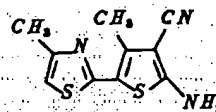
アミン2.0



アミン2.1



アミン2.2



式Vの化合物は1-ナフトール類または1-ナフテルアミン類の化学から既知のカップリング成分であり、適当な反応により、たとえば、スルホ

クロライド類またはカルボン酸クロライド類を経て、あるいはハロゲン化および/またはブヘレル(Bucherer)反応により適当なカップリング成分に転化される。

これらの合成に出発物質として使用できる化合物の例は、次のとおりである：

- 1-ナフトール-スルホン酸-2、
- 1-ナフトール-スルホン酸-3、
- 1-ナフトール-スルホン酸-6、
- 1-ナフテルアミン-スルホン酸-6、
- それから2-クロロ-1-ナフトール-スルホン酸-6はブヘレル合成の途中の塩素化により得ることができる、
- 1-ナフトール-スルホン酸-8、

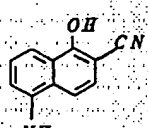
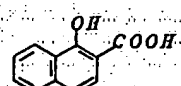
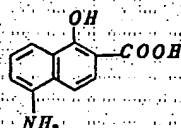
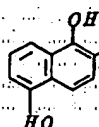
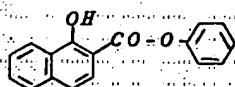
- 1-ナフチオン酸、
- 1-アセチルアミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸、

- 8-アセチルアミノ-2-クロロ-1-ナフトール-5-スルホン酸、
- 5-アミノ-1-ナフトール-2-スルホン酸、
- 5-アミノナフトール-1、
- 8-アセチルアミノ-1-ナフトール-2、5-ジスルホン酸、
- 5-アセチルアミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸。

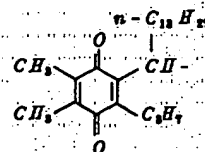
2つのスルホ基が存在する場合、それらは合成の途中において一緒にジスルホクロライドに転化し、そして等しいまたは等しくないスルホンアミド部分をもつスルホンアミドを形成することができ、あるいはこの反応は段階的に実施することができる。

対応する色素の合成のための適当な成分としてはたらくナフトールのそれ以上の例は、次の通りである：

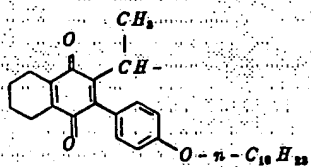
下の概括的例に要約される。



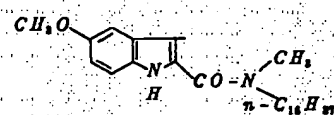
CAR^I =



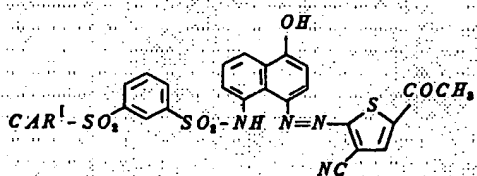
CAR^{II} =



CAR^{III} =



色素解放剤 1



拡散抵抗性を与えるキャリアー基と結合を形成

する基は、引き続きスルフィネーションにより、

あるいは直接のスルホクロライド合成により導入

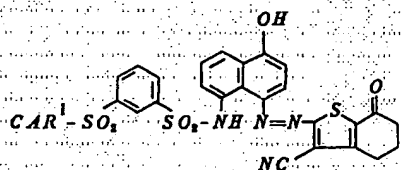
できる。

これらの工程に必要な反応は既知であり、それ

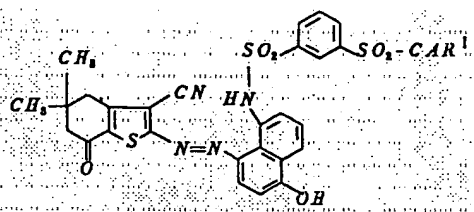
以上の詳しい説明は不必要である。

一般式 II に相当する本発明による色素解放剤は、

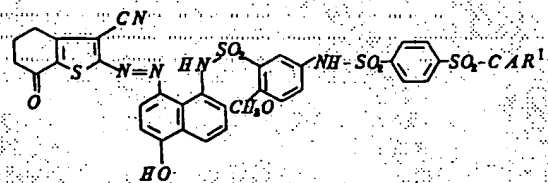
色素解放剤 2



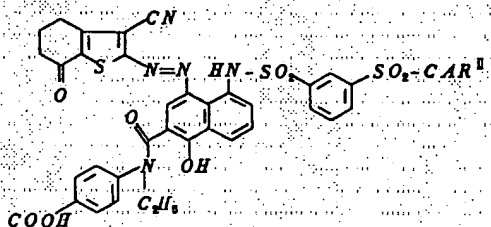
色素解放剤 3



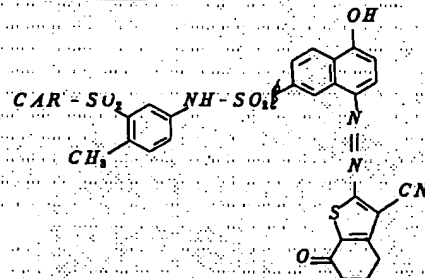
色素解放剤 4



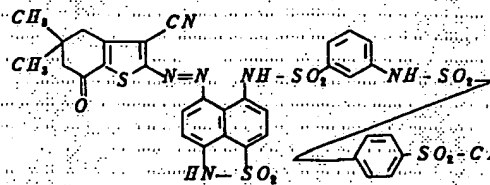
色素解放剤 5



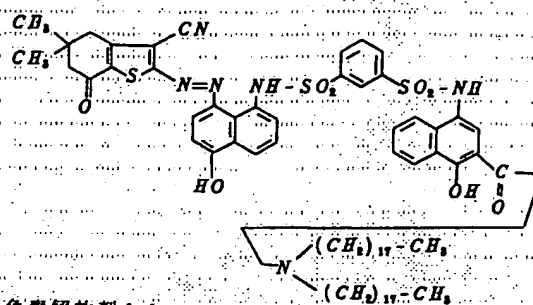
色素解放剤 6



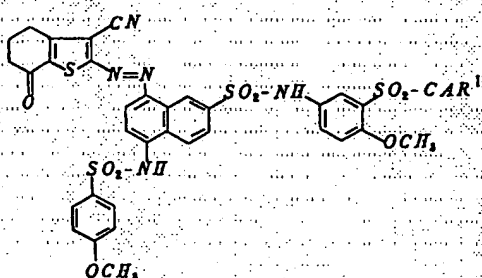
色素解放剂 7



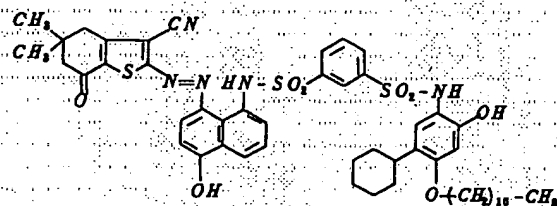
色素解放剂 10



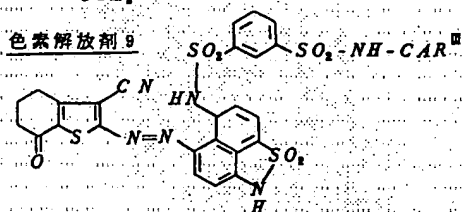
色素解放剂 8



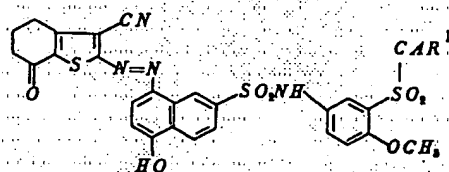
色素解放剂 11



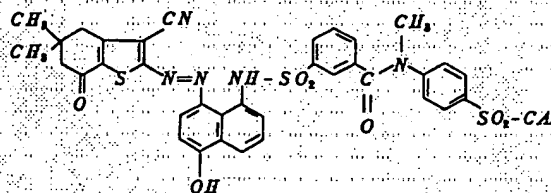
色素解放剂 9



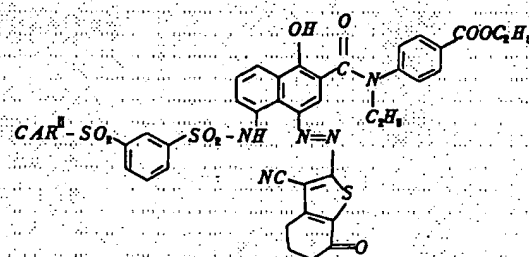
色素解放剂 12



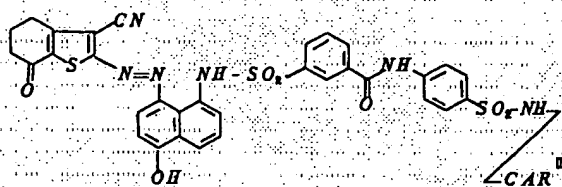
色素解放剂 13



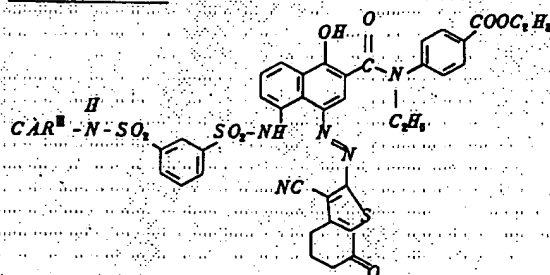
色素解放剂 16



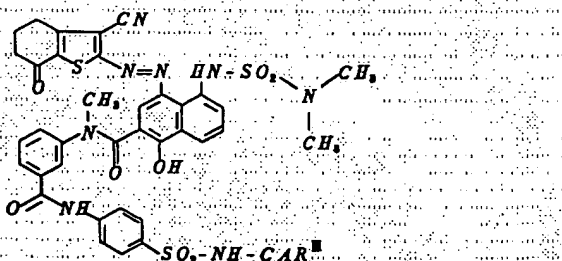
色素解放剂 14



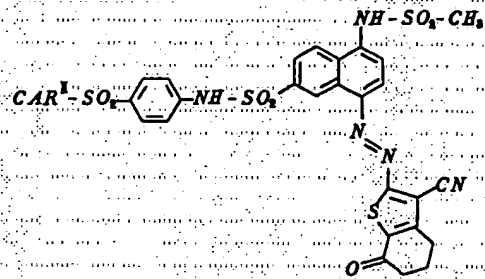
色素解放剂 17



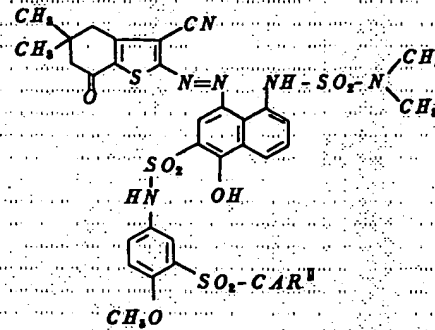
色素解放剂 15



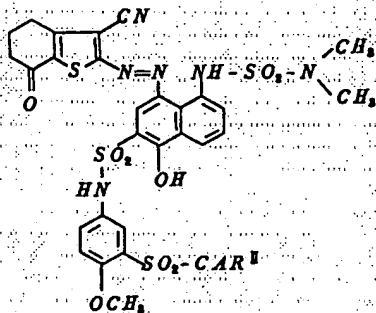
色素解放剤 1-8



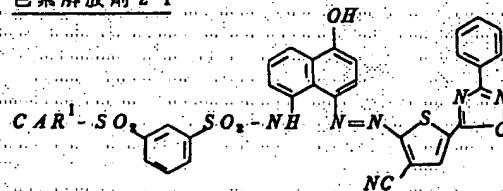
色素解放剤 2-0



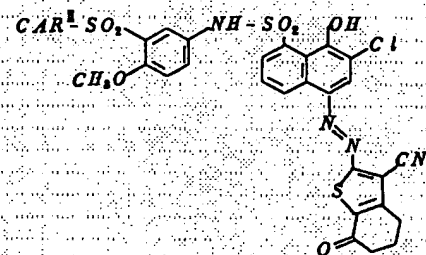
色素解放剤 1-9



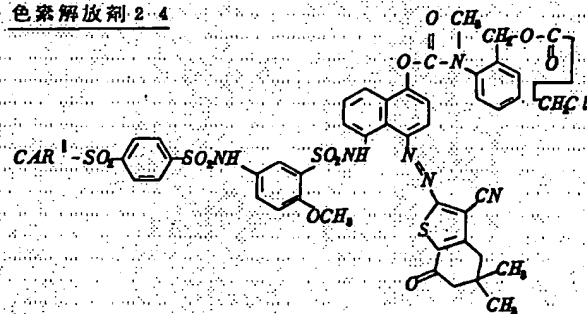
色素解放剤 2-1



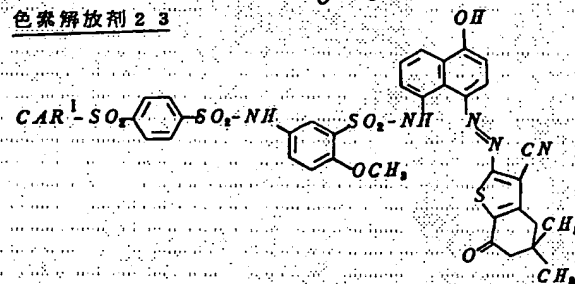
色素解放剤 2-2



色素解放剤 2-4



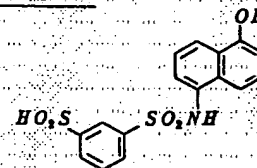
色素解放剤 2-3



製造例

色素解放剤 2

予備段階 2-1

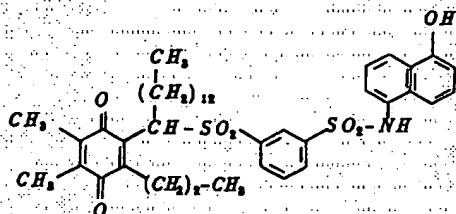


3-(5-ヒドロキシ-1-ナフテルアミド-ス
ルホニル)-ベンゼンスルフィン酸:

400 ml の水中の 3.81 g の 5-(m-フルオ

ロスルホンル) - ベンゼンスルホンアミド - 1 -
ナフトール (0.1 モル) および 1.5 ml のヒドラジ
ン水和物を 70℃ に 6 時間加熱する。次いでこの
反応混合物を、20g の活性炭の添加および 15
℃ に冷却後、伊過し、100g の塩化ナトリウム
を加える。沈殿したナトリウム塩を少量の水中に
取り、10 ml の硫酸および 10 ml の水の添加によ
り遊離に転化する。収量: 1.99g (理論量の
55%)。

予備段階 2.2



1.96g (0.05 モル) の 2,3 - ジメチル -
5 - プロピル - 6 - (α - ヒドロキシ) - テトラ

1.6 部 (ジシアノメチレン) - 3 - ヒドロキシ
- 1 - シクロヘキセンおよび 3.2 部のイオウを
8.0 部のエタノール中に導入する。さらに 2.0 部
のトリエチルアミンを添加した後、この反応混合
物を 2 時間還流下に沸とうさせる。次いでそれを
回転蒸発器で蒸発乾固し、そして残留物を 10.0
部の水と 3.0 部のナトリウム水素サルファイド溶
液との混合物とともにかきまぜる。1.0 部のアミ
ン 6 が、単離、洗浄および乾燥後に得られる。

色素解放剤 2

(ジアゾ化およびアゾカップリング)

9.6g (0.05 モル) のアミン 6 を 9.6 ml の酢
酸とプロピオン酸との容量比 1 : 1 の混合物中に
懸濁させる。2 ml の 9.8% H_2SO_4 を氷冷条件下に
加え、アミンを 8.8 ml の 4.2% ニトロシル硫酸で
5℃ においてジアゾ化する。次いでかきまぜを
5℃ において 8 時間続け、0.2g の尿素を加え、

デシルヒドロキノン (その製造はドイツ国公告 2
854946 号の 30 ページに記載されている)
および 1.82g (0.055 モル) の予備段階 2.1
の生成物を、150 ml の酢酸および 1.5 ml の水中
で一結にかきまぜかつ 70℃ に加熱し、この混合
物を 70℃ に 4 時間維持する。3.0g の塩化鉄(II)
六水和物およびさらに 7.5 ml の酢酸を添加した後、
この反応混合物を 50℃ に 1 時間加熱し、次いで
1.5℃ に冷却し、そして結晶化が完結するまでか
きまぜる。生成物を吸引伊過し、100 ml の酢酸
および 500 ml の水で洗浄し、空気中で乾燥する。
2.95g (理論量の 80%) の黄色粉末が得られ
る。

予備段階 2.3

2 - アミン - 3 - シアノ - 7 - オキソ - 4, 5,
6, 7 - テトラヒドロベンゾチオフェン
(アミン 6)

このシアノ溶液をかきまぜながら 0℃ において、
0.2 ml の 9.6% 硫酸を添加した 370 ml のメタノ
ール中の 3.68g の予備段階 2.2 の生成物の溶液
中に導入する。この青色懸濁液を氷冷し、これら
の条件下に 6 時間放置してカップリング反応を完
結する。次いでそれをデカンテーションしてよど
れた粗生成物を分離し、次いでこれを吸引伊過し、
空気中で乾燥し、250 ml のジクロロメタン中に
取り、ジクロロメタンを用いる 500g のシリカ
ゲル (平均粒子サイズ 63 μm) のクロマトグラ
フィーにかけ、増加する量のメタノールを加える。
1.5g のクロマトグラフィー的に純粋な青黒色粉
末が、中央の分画を蒸発により濃縮すると、得ら
れる。

色素解放剤 3

手順は色素解放剤 2 について同一であるが、た
だし使用したシアノ成分は 2 - アミノ - 3 - シア

ノ-5,5-ジメチル-7-オキソ-4,5,6,7-テトラヒドロベンズ[*b*]チオフェンである。ド

このジアゾ成分の製造は、ドイツ国特許出願P 33 44 19 40に記載されている。5.0gの五塩化リンを、6.9gの予備段階6.1の生成物に60℃において

色素解放剤 6

予備段階 6.1

N-α-1'-アセトキシナフタレン-6-スルホネート

6.0.0gの酢酸および

6.0.0mlの無水酢酸中の

12.0g (0.5モル)のアミノウム-1-ナフトール-6-スルホネートおよび

4.1g (0.5モル)の酢酸ナトリウムを、2時間還流させ、次いで40℃に冷却後吸引濾過し、酢酸エチルで洗浄し、乾燥する。

収量：14.2g。

予備段階 6.2

公告3.10.7.54.0号、4.5～4.6ページに記載される教示に従い製造する。

2,3-ジメチル-5-プロピル-6-[α-(2-メチル-5-アミノフェニル)スルホニル]-テトラデシルベンゾキノリン-1,4。

5.0.0mlのクロロホルム中の

54.3g (10.0ミリモル)のキャリアアミン

を反応器に導入し、4.0mlのピリジンを加える。

次いで、

30.0mlのクロロホルム中の

2.8.8g (11.5ミリモル)の予備段階6.2を

25℃において導入する。この反応混合物を

20～25℃において2時間かきまぜ、蒸発

により濃縮する。次いで、残留物を5.0.0ml

の水とともにかきまぜる。結晶した残留物を、

吸引濾過による水の除去後、6.5.0mlのエタ

ノール中に取り、そしてエタノール中の残留物を10.0mlの塩化酸とともに1時間還流させる。次いで反応混合物を蒸発により再び濃縮し、水とともに数回かきまぜ、デカンテーションし、メタノール(30.0ml)とともに沸とうさせる。生成物は冷却すると沈殿する。

収量：6.4g (理論量の8.8%)。

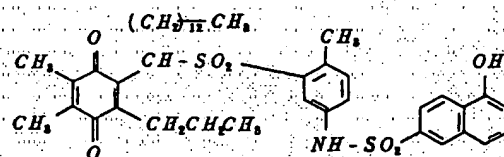
5.0.0gの水中に導入し、ガスの発生が止むまでかきまぜる。生成物を各回

20.0mlのクロロホルムで3回抽出し、クロロホ

ルム相を中性になるまで洗浄し、硫酸ナトリ

ウムで脱水し、蒸発により濃縮する。

予備段階 6.3



出発アミン (キャリアアミン) は、ドイツ国

色素解放剤 6

6.0.0mlのオルトリン酸中の

6.6g (3.0ミリモル)のアミン6および

6.0mlのプロピオン酸/酢酸の3:1混合物を、-10℃において

6.0mlの40%ニトロシル硫酸で色素8について記載したようにジアゾ化し、このジアゾニウム溶液を、過剰の硝酸を除去した後、-10～-5℃において、

2.0.0mlのプロピオン酸、

2.0.0 mlの酢酸および

5.0 mlのエタノールの混合物中の2.1.7 g (30
ミリモル)の予備段階6.3の生成物の-1.0

℃に維持した溶液に滴々導入する。

この反応混合物を-1.0~0℃に3時間静置
してカップリング反応を完結し、

1.0.0.0 gの水へ注ぐ。次いでそれを2.0分間

かきまぜ、デカンテーションし、2.0.0 mlの

部分の水で3回洗浄する。生成物はこの段階
で固化し、吸引ろ過し、空气中で2.4時間乾

燥し、1.0.0.0 gのシリカゲルWoelm (32
-63 μm) カラムクロマトグラフィーにか

け、ジクロロメタン/メタノール9.8:2で
溶離する。

1.2.4 gのクロマトグラフィー的に均一な物質が

溶離液から暗赤色粉末の形で蒸発後得られる。

本発明による色素解放剤を色素拡散転写法のた

作用してハロゲン化銀乳剤層の現像の機能として

拡散性アノ色素を解放することができるように、

互いに関して配置されていることを意味する。

感光性ハロゲン化銀および色素解放剤はこの目

的に同一層中に存在することは必ずしも必要では

なく、隣接層が同一の層単位に属するかぎり、そ

れらの層中に収容されることができる。

本発明による色素解放剤が還元のプロセスによ

り切り離されかつ有利にはED化合物(またはそ

れらの前駆物質、たとえば、ドイツ国公告3.006

2.6.8号によるもの)と組み合わせて使用される

還元性化合物であるとき、「関連」という用語は、

ハロゲン化銀乳剤、ED化合物またはED前駆化

合物および色素解放剤は、相互に作用して、一方

において形成した銀画像とED化合物の消費との

間に、他方において使用されないED化合物と色

素解放剤との間に画像の対応を生成することがで

めカラー写真記録材料中に混入するとき、それ

らは感光性ハロゲン化銀乳剤層と関連させて配置

する。モノクローム法に使用するときの種の写真材

料は少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層

を含有するが、多色画像の生成に使用するときの種

の材料は分光感度において拡散する少なくとも3

層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を含有し、そして

本発明によると、これらの層の少なくとも1層は

それと関連して式IIIに相当する色素解放剤を有す

る。現像を行うと、本発明の色素解放剤は、きわ

めてすぐれた光堅牢性、改良された分光性質およ

び還元剤に対して低下した感受性を有する拡散性

シアン色素を生成する。したがって、それらは好

ましくは赤感性ハロゲン化銀乳剤層と関連される。

「関連 (association)」および「関連した

(associated)」とは、感光性ハロゲン化銀乳剤

層と色素解放剤が、現像が行われたとき、相互に

き、この結果、拡散性色素の画像方法分布が現像

されないハロゲン化銀に対応して得られるように、

互いに関して配置されることを意味する。

種々の方法を用いて本発明による色素解放剤を

混入することができるが、これらの化合物を層中

に乳剤の形で、いわゆる油形成剤 (oil former)

を用いて混入することが有利であることがわかっ

た。これは、とくに、還元により切り離されうる

還元性色素解放剤をED化合物と組み合わせて使

用するときである。このとき、この方法によると、

色素解放剤およびED化合物は共通の乳剤の形で

例外的に密接した機能的接触をとることができる

という利点を得られる。適当な油形成剤は、たと

えば、米国特許2.3.2.2.0.2.7号、ドイツ国公告

1.7.7.2.1.9.2号、ドイツ国公告2.0.4.2.6.5.9

号およびドイツ国公告2.0.4.2.6.8.9号に記載さ

れている。色素解放剤および、使用するとき、

B D化合物の最適な量は、簡単な日常の試験により決定することができる。本発明による色素解放剤は、たとえば、ハログゲン化銀の1モルにつき、0.05~0.2モルの量で使用し、そしてB D化合物は、使用する場合、0.1~0.6モルの量で使用する。

画像方法で露光された本発明によるカラー写真材料の現像はアルカリ性の、必要に応じて高度に粘稠な、現像剤水溶液で処理することにより開始する。現像に必要な補助現像剤化合物は、現像剤溶液中に存在するか、あるいは本発明によるカラー写真の記録材料の1または2以上の層中に部分的にあるいは完全に含有されることができる。現像が行われると、拡散性色素は画像方法で色素解放剤から解放され、そして画像受容層へ転写される。画像受容層は、本発明によるカラー写真材料の一体的成分であることができ、あるいはこの材

たとえば、セラチン、ポリビニルピロリドンまたは部分的にもしくは完全に加水分解されたセルロースエステル中に分散させる。ある種のバインダー、たとえば、米国特許2,484,430号に記載されているような、塩素を含有する、第四級塩基であつてもよい、塩基、たとえば、N-メチル-4-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンまたは1-ビニルイミダゾールのポリマーは、もちろん媒染剤として機能することもできる。適当な媒染性バインダーの他の例は、次のものを包含する：たとえば米国特許2,882,156号に記載されているアルキルビニルケトンポリマーのグアニルヒドラゾン誘導体、およびたとえばドイツ国特許2,009,498号に記載されるアシルスチレンポリマーのグアニルヒドラゾン誘導体。しかしながら、最後に述べた媒染性バインダーは一般に他のバインダー、たとえば、セラチンと一緒に使用される

料と少なくとも現像時間の間接触している。したがつて、画像受容層は感光性要素と同じ層の支持体上に配置されるか、あるいは別の層の支持体上に配置されることができる。それは、非拡散性色素解放剤から解放された拡散性色素を定着するためのバインダー含有媒染材から実質的に成る。アニオン性色素に使用される媒染剤は、好ましくは長鎖第四アンモニウムもしくはホスホニウム化合物、たとえば、米国特許3,271,147号および米国特許3,271,148号に記載されているものである。ある種の金属塩および酸性色素と難溶性化合物を形成するそれらの水酸化物を使用することもできる。ポリマーの媒染剤、たとえば、ドイツ国公告2,315,304号、ドイツ国公告2,631,521号またはドイツ国公告2,941,818号に記載されているものも適する。色素の媒染剤を媒染剤を媒染剤の層中の普通の親水性バインダー、

だけであろう。

層を接触させた現像が完結した後、画像受容層を感光性要素と接触させたままにしておく場合、顔料を含有するバインダーのアルカリ透過性光反射層を一般に接触する層の間に配置させて、ネガとポジとの間の光学的分離を提供し、かつ転写されたカラー画像のための美的に快い背景を形成するようにする。このような光反射層は既知の方法で感光性カラー写真材料中に前もつて予備形成することができ、あるいは同様に知られているように、現像の過程において生成させることができる。画像受容層が層の支持体と感光性要素との間に配置され、かつ後者から予備形成光反射層により分離されている場合、層の支持体は透明であつて生成された転写カラー画像が層の支持体を通して見ることができなくてはならないか、あるいは感光性要素は画像受容層から光反射層と一緒に除去さ

れて画像受容層を露出しなければならない。しかしながら、画像受容層は、一体的カラー写真記録材料において一番上の層として配置することができ、この場合において、露光は有利には透明の層の支持体を通してなされる。

処理後、画像受容層は式Ⅰに相当するシアンモノアノ色素の画像方法の分布を含有する。本来感光性のハロゲン化銀乳剤層と関連する式Ⅱの色素解放剤は、処理後転写された色素の画像と相補的な画像方法の分布でまた存在し、そして既知の方法でカラー画像（保持された画像）として利用することができる。

実施例 1

画像受容体シート 1

両側面がポリエチレンで被覆されかつ接着剤層でおおわれている紙の支持体へ、次の層を適用した。数値 1 ㎎に関する。

データが示すように、本発明による色素は、分光データにおいて、比較の既知の色素よりすぐれる。

とくに、Macbeth 反射濃度計 RD-514 で測定した、緑のフィルターの背後の側面の濃度は、色素 B のそれより有意に低い。マゼンタ部分の排除のため、色素は全体としてより緑の効果を与える。

最後の欄は、キセノン光 4.8×10^6 ルツクス・時へ露光したカラー濃度の変化のパーセントを含む。

最後の欄において、1つを除いて、720 nm 以上の測定値はこの範囲においてこの装置が信頼度に欠けるため省略した。

- 1 6 g の媒染剤 A および 5 g のセラチンを含有する媒染剤層、
- 2 0.1 g のセラチンおよび 0.15 g の硬化剤 B を含有する硬化剤層。

得られた画像受容体材料の 1 つのストリップを

2 g の水酸化ナトリウムでアルカリ性とした 0.025 モルの色素溶液中に浸漬し、そして各ストリップを 12 ~ 15 の濃度（赤フィルターの背後で反射濃度計 RD514 / Macbeth で測定した）に染色した。

次の色素を使用した：

色素 1, 2, 3, 4, 12, 13, 17, 23, 25, 31（本発明による）および、比較のため、本発明によるものではない色素 B。

浸漬処理後、試料を脱イオン水ですすぎ、乾燥した。

分光測定の結果を下表 1 に要約する。



表 1

側面の強度

色素	青フィルター 〔%〕	緑フィルター 〔%〕	λ_{max} 〔nm〕	半帯の幅 〔nm〕*	$\frac{\Delta D}{D_0}$
B	1.7	3.0	640	565-685	-93%
1	2.0	2.6			
2	1.9	2.4	660	566-	-86%
3	1.8	2.8	665	560-	-81%
4	1.3	2.3	644	568-720	-89%
1.2	1.6	3.8	640	550-706	-68%
1.3	1.5	3.0	645	560-	-64%
1.7	1.5	2.5	650	560-710	-81%
2.3	1.6	2.6	648	572-720	-91%
2.5	1.6	2.4	650	562-710	-95%
3.1	1.9	3.5	638	550-	-96%

実施例 2

実施例1を反復するが、次の要素を使用する：

画像受容体シート2

1. 次の成分を含有する媒染剤層：

4.8gのポリビニルイミダゾール、その1.0モ

ルはクロロエタノールで四級化されてい

る (Research Disclosure 誌 22040参

照)。

5.8gのゼラチンおよび

0.02gのサポニン。

2. 実施例1におけるような硬化剤層。

次の色素を使用した：

色素B (本発明によるものではない)。

色素1, 2, 3, 4, 1.2, 1.7, 2.3, 2.5,

3.1 (本発明による)。

試験は実施例1に記載する方法で実施した。

表 2

側面の濃度

色素	青フィルター 〔%〕	緑フィルター 〔%〕	λ_{max} 〔nm〕	半帯の幅 〔nm〕	$\frac{\Delta D}{D_0}$
B	1.8	3.0	645	567-688	-20%
1	1.8	2.8	660	560-700	-20%
2	1.9	2.4	665	566-	-2.8%
3	1.8	2.8	655	565-	-2.2%
4	1.9	2.2	640	562-718	-2.2%
12	1.4	2.8	664	560-712	-1.0%
17	1.7	2.6	668	556-712	-1.6%
23	1.7	2.7	644	570-716	-2.4%
25	1.6	2.5	-	-	-3.8%
31	1.8	3.7	-	-	-3.2%

実施例 2 において得られた結果が示すように、面像受容層 2 の場合において、最初によりすぐれた光堅牢特性を有し、得られる光堅牢性の値は、一般に等しいが、ある場合においてこの分野において知られているシアン色素（色素 B）の代わりに本発明によるアシルチエニルアゾナフトールを使用する場合改良される。

実施例 3

透明なポリエチレンテレフタレート（支持体）の支持体へ次の層を順次に適用することにより、写真記録材料の感光性要素を調製した。記載する量は各場合 1 ml に基づく。

材料 1（本発明によるものではない）

1. 塩化ヨウ素臭化銀（銀の適用 0.5 g の 1 g）、1.4 g のゼラチン、0.3 g の色素解放剤 C（イエロー）および 0.25 g の E-D 化合物 F を含有する増感層、

2. 0.8 g のコラニル・イエロー (Colanyl Yellow) H-R 分散剤 (Hoechst)、0.1 g の E-D 化合物 P および 0.8 g のゼラチンの中間層、
3. 0.36 g の塩化ヨウ素臭化銀乳剤（銀の適用 0.36 g の 1 g）、0.92 g のゼラチン、0.18 g の色素解放剤 D（マゼンタ）および 0.14 g の E-D 化合物 P を含有する増感層、
4. 0.6 g の現像剤化合物 G、0.1 g の E-D 化合物 P および 1.36 g のゼラチンの中間層、
5. 塩化ヨウ素臭化銀乳剤（銀の適用 0.33 g の 1 g）、1.0 g のゼラチン、0.23 g の色素解放剤 E（シアン）および 0.11 g の E-D 化合物 P を含有する増感層、
6. 0.05 g の現像剤化合物 G および 0.39 g のゼラチンの中間層、
7. 1.60 の T:O₂ および 2.3 g のゼラチンの

白色顔料層、

材料Ⅳ 0.22gの色素解放剤6。

8. 0.2gのジソオクチルヒドロキノンおよび

次のアクチベーターを現像に使用した：

4.0gのゼラチンの中間層、

水酸化カリウム 4.0g

9. 4.5gのポリビニルイミダゾール(その2.0

臭化カリウム 3g

モル分はクロロエタノールで四級化されてい

2,2-メチルプロピル-1,3-ブタンジオール 2.5g

る)および5.2gのゼラチンを含有する媒染

1,4-ジクロヘキサジメタノール(5.0%) 2.0g

剤層、

水 9.12g

10. 1.2gの硬化剤Hおよび0.6gのゼラチン

を含有する硬化剤層。

材料を灰色ウエッジの背後で露光し、示したア

赤増感層(層5)が色素解放性化合物Eの代わ

クチベーター中で2分間現像し、5分間洗浄し、

りに下に示す本発明の色素解放剤の1種を含有す

乾燥した。 D_{min} および D_{max} の値、光堅牢性

ることにおいて異なる本発明による材料を、同一の

(Xeno試験装置 7.2×10^4 ルクス・時)お

方法により調製した：

よび暗所退行(dark fading)(35℃および

材料Ⅰ 0.23gの色素解放剤2

90%の相対湿度において100時間の貯蔵)を

材料Ⅱ 0.20gの色素解放剤3

処理した材料について赤フィルターの背後で決定

材料Ⅲ 0.27gの色素解放剤4

した(表3)

材料Ⅳ 0.28gの色素解放剤23

表 3

材料	D_{max}	D_{min}	側面の濃度		光堅牢性		λ_{max} [nm]	暗所退行 $\frac{D}{D_0(100\% \pm 35^\circ \text{C}; 90\% \text{ r.h.})}$
			青フィルター [%]	緑フィルター [%]	$\frac{\Delta D}{D_0(7.2 \times 10^4 \times 1 \times h)}$ $D=0.6$ $D=1.2$			
I	1.96	0.12	25	41	-1.4%	-1.2%	640	-1.5%
II	1.61	0.13	22	39			644	
III	2.04	0.12	23	38	-5%	-9%	648	±0
IV	1.90	0.13	18	33			648	
V	2.26	0.12	18	33	-6%	-8%	650	±0
VI	2.32	0.15	22	38			644	

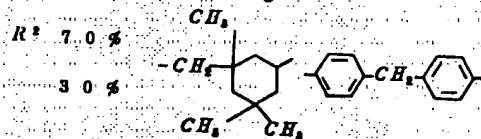
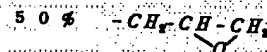
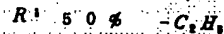
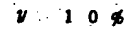
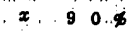
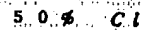
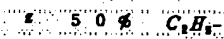
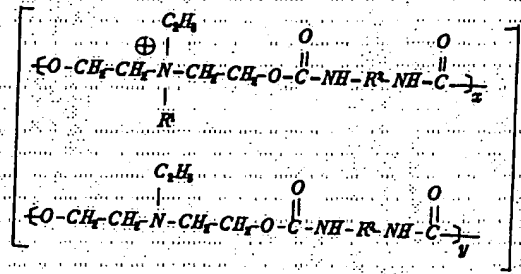
表3が示すように、本発明による色素解放化合物を使用するとき、光堅牢性は改良され、そしてトロピカル・カブボード (tropical cupboard)

内の暗所退行は完全に改良される。青、緑および赤のフィルターの背後のフィルターの露光を試験すると、緑の区域の再現性は、青の区域を減少させないで、著しく改良されることが示される。

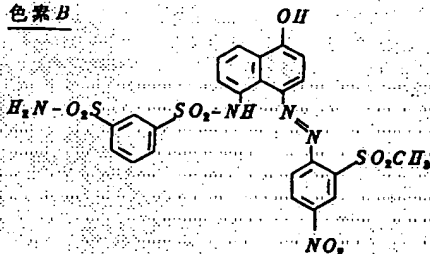
シアンのカラー分離から転写されたカラーの正確な色味 (shade) は、青および緑のフィルターの背後で測定したとき、本発明による色素解放化合物の場合において側面の濃度の著しい減少を示す。

式の添付

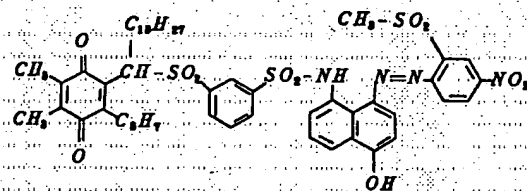
媒染剤 A



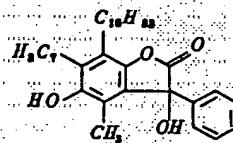
色素 B



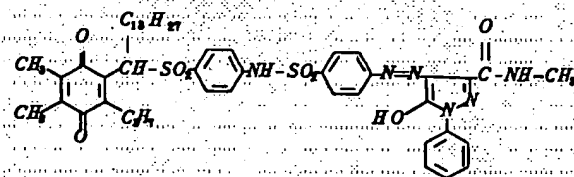
色素解放剤 E (シアン)



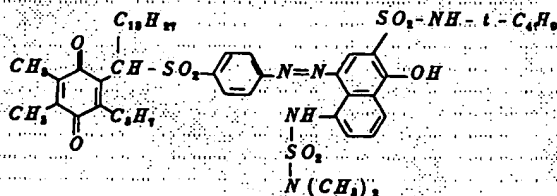
E D - 化合物 F



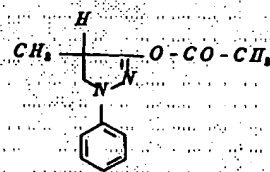
色素解放剤 C (イエロー)



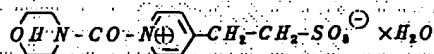
色素解放剤 D (マゼンタ)



現像剤化合物 G



硬化剤H



特許出願人 アグフア-グヴェルト・
アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島 平 吉



第1頁の続き

- ⑧発 明 者 ルドルフ・シュトルツ ドイツ連邦共和国デー4018ランゲンフェルト・ボーゲンシ
エンブルク ユトラーセ 27
- ⑨発 明 者 パウル・マルクス ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン1・ナウエ
ナーシュトラーセ 25
- ⑩発 明 者 ホルガー・ハイデンラ ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・アンドレアス-グリ
イヒ ファウス-シュトラーセ 22